

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-309204

(43) 公開日 平成8年(1996)11月26日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02	Z A B		B 0 1 J 35/02	Z A B J
21/06			21/06	M
37/02	3 0 1		37/02	3 0 1 P
C 2 3 C 14/34			C 2 3 C 14/34	M

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願平7-146721	(71) 出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)5月22日	(72) 発明者	野口 智子 東京都小平市小川東町3-3-6-310
		(72) 発明者	沈 永健 東京都田無市本町4-20-16-506
		(72) 発明者	吉川 雅人 東京都小平市上水本町3-16-15-102
		(72) 発明者	内藤 壽夫 神奈川県川崎市宮前区馬場969-1
		(74) 代理人	弁理士 小島 隆司

(54) 【発明の名称】 光触媒

(57) 【要約】

【構成】 酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてリアクティブスパッタリングを行うことによって得られる金属酸化物膜からなることを特徴とする光触媒。

【効果】 本発明の光触媒は、担持する基材の種類を選ばず、取扱性に優れていると共に、触媒効率が良好なものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてリアクティブスパッタリングを行うことによって得られる金属酸化物膜からなることを特徴とする光触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水浄化、空気浄化、消臭、油分の分解等に有効に用いられる光触媒に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $WO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SrTiO_3$ 等の金属酸化物が光触媒として水浄化、空気浄化、消臭、油分の分解などに広く使用されている。このような光触媒は、通常粉末状で用いられ、例えば浄化、脱臭すべき水などの液体中に攪拌、分散させて使用されているが、かかる粉末状の光触媒では使用後に回収することに手間を要し、回収が困難な場合もある。粉末状の光触媒を固定化するために、粉末にバインダーとして樹脂やゴムなどを混ぜて練り、それを基材に塗って数百℃で焼結させる方法もある。しかし、このバインダー固定法の場合、金属酸化物を基材に密着よく担持することが難しく、密着性を上げるためにバインダー量を多くすると触媒効果が弱まり、少ないと密着できない。また、光触媒を基材に膜状に密着させる方法として金属アルコキシド溶液を用いてゲルコーティング膜を作成し、それを数百℃で加熱するゾルゲル法で得た金属酸化物膜を光触媒に用いることも知られている。しかし、バインダー固定法も、ゾルゲル法も、上述したように金属酸化物膜の作成時に高温で加熱するため、耐熱性の基材しか用いることができない。

【0003】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、担持する基材の種類を選ばず、取扱性に優れ、触媒効率が良好な光触媒を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、酸素分子を有するガスを含有する不活性ガスの存在下において金属ターゲットを用いてリアクティブスパッタリングすることにより得られた金属酸化物薄膜が、各種基材に密着よく担持され、バインダーを使用しないので光触媒作用が効率的になると共に、粉末等と異なり膜状であるので取扱性もよく、回収等も容易に行われ、しかも低温で成膜することができるので、基材の材質に制限もなく、光触媒として有効であることを知見し、本発明をなすに至った。

【0005】従って、本発明は、酸素分子を含むガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてリアクティブスパッタリングを行うことによって得られた金属酸化物膜よりなる光触媒を提供する。

【0006】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明の光触媒は、上述したように、リアクティブスパッタリング法により得られた金属酸化物膜よりなるものであるが、このリアクティブスパッタリング法で用いる金属ターゲットとしては、所望する金属酸化物 $MeO_x$  ( $Me$ は $Al$ 、 $Co$ 、 $Cr$ 、 $Cu$ 、 $Fe$ 、 $In$ 、 $Mg$ 、 $Sr$ 、 $Ti$ 、 $Zn$ 等の金属を示し、 $x$ は金属の種類によって異なるが、 $0 \sim 10$ 、好ましくは $0 \sim 5$ の範囲の正数であり、 $x$ は必ずしも金属の価数に相当していなくともよい)に対応した金属である。この場合、特に光触媒として優れた $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $WO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SrTiO_3$ 等に対応した金属である。また、本発明においては、酸素分子を有するガス(酸化性ガス)を含有する不活性ガスの存在下で上記金属ターゲットにより金属をスパッタさせ、所望の基材上にこのスパッタされた金属の酸化物膜を形成するものであるが、上記酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、空気、水等が挙げられ、通常は酸素が用いられる。一方、スパッタリング用の不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン等が用いられるが、工業的に安価なアルゴンが好ましい。なお、上記不活性ガスと酸化性ガスとの流量比(容量比)は適宜選定されるが、不活性ガス:酸化性ガス=100:0.1~100:100の範囲とすることが好ましい。

【0007】本発明において、リアクティブスパッタリング装置、スパッタリング圧力等のスパッタリング条件などは特に制限されず、公知の装置、条件を採用することができる。例えば、DCマグネトロンスパッタリング、対向スパッタリングなどの装置を用いることができ、またスパッタリング時の圧力は高真空下から大気圧下とすることができるが、通常1mTorr~1Torrの真空下で行われる。

【0008】以上のようにして得られる金属酸化物膜からなる光触媒は、公知の光触媒と同様にして使用することができるが、例えばこの光触媒に光を照射することによって光触媒が励起し、殺菌、脱臭等の作用を発揮するもので、水浄化、空気浄化、消臭、油分の分解などに用いることができる。

【0009】

【発明の効果】本発明の光触媒は、担持する基材の種類を選ばず、取扱性に優れていると共に、触媒効率が良好なものである。

【0010】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0011】〔実施例、比較例〕光触媒の作製法として、実施例ではガラス板とポリエステルフィルムの基材の30mm×40mmの面に対し、それぞれマグネトロンスパッタリング法(ターゲット  $Ti$ )で、酸化用ガスとして酸素10ml/分をアルゴンガスとともにスパ

ッタ装置内に流し、ガス圧10mTorr、ターゲット投入パワー400Wで30分成膜を行った。また、比較例では、実施例と同様の基材に対し、ゾルーゲル法によりチタンアルコキシド溶液を基材にコーティング後、500℃で加熱した。但し、ポリエステル基材については、基材が高温に耐えられないため加熱温度を150℃とした。

【0012】これらの光触媒を、トリクロロエチレン1

0ppmを含む30mlの水中に浸し、500W超高圧水銀灯(300nm以下をカット)を照射した。

【0013】照射60分後のトリクロロエチレンの濃度を測定し、分解率60%以上のものをA、30%以上60%未満のものをB、30%未満のものをCと評価した。結果を表1及び表2に示す。

【0014】

【表1】

	基材	成膜方法	評価
実施例1	ガラス	スパッタリング	A
比較例1	ガラス	ゾルーゲル法(加熱500℃)	B

【0015】

【表2】

	基材	成膜方法	評価
実施例2	ポリエステルフィルム	スパッタリング	A
比較例2	ポリエステルフィルム	ゾルーゲル法(加熱150℃)	C

以上の結果より、本発明の光触媒は触媒効率が良好であ

ることが認められる。

---

## CLAIMS

---

[Claim 1] The photocatalyst characterized by consisting of metallic-oxide film obtained by performing reactive sputtering using a metal target in the inert gas containing the gas which has an oxygen molecule.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the photocatalyst used effective in water purification, air cleaning, deodorization, decomposition of oil, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the metallic oxide of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{SrTiO}_3$  grade is widely used for water purification, air cleaning, deodorization, decomposition of oil, etc. as a photocatalyst. Although such a photocatalyst is used into liquids, such as water which it is usually powdered, and is used, for example, should be purified and deodorized, making it agitate and distribute, it may take time and effort to collect after use in the photocatalyst of the shape of this powder, and may be difficult to collect. Since a powder-like photocatalyst is fixed, resin, rubber, etc. are mixed and scoured as a binder to powder, and there is also the approach of applying it to a base material and making it sinter at hundreds of degrees C. However, in the case of this binder fixing method, it is difficult to support a metallic oxide with the sufficient adhesion to a base material, and if the amount of binders is made [ many ] in order to raise adhesion, the catalyst effectiveness will become weaker, and if few, it cannot stick. Moreover, the gel coating film is created using a metal alkoxide solution as an approach of sticking a photocatalyst to a base material in the shape of film, and using for a photocatalyst the metallic-oxide film obtained with the sol-gel method which heats it at hundreds of degrees C is also known. However, since a binder fixing method and a sol-gel method are heated at an elevated temperature to the creation time of the metallic-oxide film as mentioned above, only a heat-resistant base material can be used.

[0003] This invention was made in view of the above-mentioned situation, and does not choose the class of base material to support, but is excellent in handling nature, and aims to let catalyst effectiveness offer a good photocatalyst.

[0004]

[Means for Solving the Problem and its Function] this invention persons are carrying out reactive sputtering using a metal target to the bottom of existence of the inert gas containing the gas which has an oxygen molecule, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain the above-mentioned purpose. Since unlike powder etc. handling nature was also good since it was the film-like, recovery etc. was performed easily and membranes were moreover formed at low temperature while the photocatalyst operation became efficient, since the obtained metallic-oxide thin film was supported with the sufficient adhesion to various base materials and did not use a

binder, there was also no limit in the quality of the material of a base material, and the knowledge of being effective as a photocatalyst is carried out, and it came to make this invention.

[0005] Therefore, this invention offers the photocatalyst which consists of metallic-oxide film obtained by performing reactive sputtering using a metal target in the inert gas containing the gas containing an oxygen molecule.

[0006] Hereafter, although it consists per this invention and also of metallic-oxide film obtained by the reactive sputtering method as the photocatalyst of this invention was mentioned above, when explained in full detail It is the metallic oxide MeOX (although Me shows metals, such as aluminum, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mg, Sn, Ti, and Zn, and x changes with metaled classes) for which it asks as a metal target used by this reactive sputtering method. 0-10 -- it is the positive number of the range of 0-5 preferably. x is not necessarily equivalent to a metaled valence -- \*\*\*\* -- it is the corresponding metal. In this case, it is a metal corresponding to TiO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the SrTiO<sub>3</sub> grade which were especially excellent as a photocatalyst. Moreover, in this invention, although the spatter of the metal is carried out with the above-mentioned metal target under existence of the inert gas containing the gas (oxidizing gas) which has an oxygen molecule and the oxide film of this metal by which the spatter was carried out is formed on a desired base material, as the above-mentioned oxidizing gas, oxygen, ozone, air, water, etc. are mentioned and oxygen is usually used. On the other hand, a cheap argon is industrially desirable although helium, an argon, etc. are used as inert gas for sputtering. In addition, although the flow rate (capacity factor) of the above-mentioned inert gas and a oxidizing gas is selected suitably, it is desirable to consider as the range of inert gas:oxidizing gas = 100:0.1-100:100.

[0007] In this invention, especially sputtering conditions, such as a reactive sputtering system and a sputtering pressure, etc. are not restricted, but can adopt well-known equipment and conditions. For example, although equipments, such as DC magnetron sputtering and opposite sputtering, can be used and the pressure at the time of sputtering can be made into the bottom of atmospheric pressure from under a high vacuum, it is usually carried out under the vacuum of 1mTorr - 1Torr.

[0008] By being able to use it like a well-known photocatalyst, for example, irradiating light at this photocatalyst, a photocatalyst can excite the photocatalyst which consists of metallic-oxide film obtained as mentioned above, it can demonstrate an operation of sterilization, deodorization, etc., and can use it for water purification, air cleaning, deodorization, decomposition of oil, etc.

[0009]

[Effect of the Invention] Its catalyst effectiveness is good while the photocatalyst of this invention does not choose the class of base material to support but is excellent in handling nature.

[0010]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0011] [an example and the example of a comparison] -- as the method of producing a photocatalyst -- an example -- the 30mmx40mm field of the base material of a glass plate and polyester film -- receiving -- respectively -- the magnetron sputtering method (target Ti) -- membrane formation was performed for a part for 10ml/of oxygen in the sputtering system with argon gas as gas for oxidation for 30 minutes by sink and gas pressure 10mTorr and target injection power 400W. Moreover, in the example of a comparison, the titanium alkoxide solution was heated at 500 degrees C after coating to the base material with the sol-gel method to the same base material as an example. However, about the polyester base material, since a base material was not able to bear an elevated temperature, heating temperature was made into 150 degrees C.

[0012] These photocatalysts were dipped in underwater [ containing trichloroethylene 10ppm /

30ml ], and 500W ultrahigh pressure mercury lamp (300nm or less is cut) was irradiated.  
[0013] The concentration of the trichloroethylene 60 minutes after an exposure was measured, and B and less than 30% of thing were estimated [ the thing of 60% or more of cracking severity ] for A, and 30% or more less than 60% of thing as C. A result is shown in Table 1 and 2.

[0014]

[Table 1]

[0015]

[Table 2]

From the above result, it is admitted that the photocatalyst of this invention has good catalyst effectiveness.